M[r] Gustave [illegible]
Souvenir de l'auteur.

10

10

DE L'ACTION

DES

CORPS OXYDANTS SUR L'ALCOOL.

THÈSE DE CHIMIE,

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG,

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT

le mardi 9 août 1842, à 2 heures,

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES,

PAR

E. KOPP,

DE WASSELONNE (BAS-RHIN).

LICENCIÉ ÈS SCIENCES.

STRASBOURG,

IMPRIMERIE DE G. SILBERMANN, PLACE SAINT-THOMAS, 3.

1842.

PRÉSIDENT DE LA THÈSE,

M. PERSOZ,

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG, DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE LA MÊME VILLE, CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR, MEMBRE CORRESPONDANT DE LA SOCIÉTÉ PHILOMATIQUE, ETC.

STATUT UNIVERSITAIRE DU 9 AVRIL 1825.

ART. 41.

Pour chaque thèse le Doyen désigne un président parmi les professeurs, devant qui elle devra être soutenue. Ce président examine la thèse en manuscrit, il la signe et il est garant des principes et des opinions que la thèse contient, sous le rapport de la religion, de l'ordre public et des mœurs.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE.

A M. PERSOZ.

Faible témoignage de reconnaissance et d'attachement de son élève.

E. KOPP.

FACULTÉ DES SCIENCES.

CHAIRES.	PROFESSEURS.
Mathématiques pures.	MM. SARRUS, Doyen.
Mathématiques appliquées	SORLIN.
Physique.	FARGEAUD.
Chimie.	PERSOZ.
Zoologie et physiologie animale.	LEREBOULLET.
Minéralogie et géologie	DAUBRÉE.
Professeur suppléant	FINCK.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les improuver.

DE L'ACTION DES CORPS OXYDANTS

SUR L'ALCOOL.

En jetant un coup d'œil sur les nombreux travaux chimiques qui se publient depuis une dizaine d'années, on remarque sur-le-champ que la grande majorité appartient à la chimie organique, et qu'il n'y a comparativement que peu de mémoires qui aient trait à la chimie inorganique. La cause en est facile à saisir. Cette dernière présente un édifice complétement ébauché, qui n'exige plus que des travaux de détail pour l'achever. A la vérité, ces détails peuvent être d'une importance plus ou moins grande, selon leur nature; mais les bases étant bien posées, les traits principaux nettement dessinés, le chimiste n'a aucune raison pour s'en écarter. La chimie organique au contraire présente un champ immense, fouillé et travaillé dans une multitude d'endroits, mais sans qu'il y ait encore une pensée fondamentale, qui réunisse les différents faits partiels, les domine, et imprime aux travaux futurs une direction déterminée et invariable. De là aussi, malgré le grand nombre de recherches admirables, cette foule de théories et de systèmes contradictoires établis par les noms les plus illustres et cette divergence d'opinions, même sur les faits qui semblent le mieux étudiés. Cet état d'incertitude de la science, le grand nombre de sujets inconnus ou peu étudiés et les transformations si variées que peut subir la matière organique, sont sans doute les causes qui rendent cette étude si attrayante. Mais d'un

autre côté, elles contribuent aussi à rendre nos connaissances moins complètes et moins approfondies. Très-souvent elles ne se composent que de la description de quelques faits isolés, accompagnés de chiffres peu sûrs, et l'étude de la chimie, si vaste en elle-même, devient d'une difficulté de plus en plus grande, précisément par cette foule de détails qui encombrent la mémoire, sans appartenir à une idée générale et féconde. Les mémoires complets, tels que ceux de M. Gay-Lussac sur l'iode et le cyanogène, ceux de MM. Liebig et Wœhler sur le benzoïle et l'acide urique, et plus récemment celui de M. Bunsen sur le kakodyle (qui est un modèle parfait en ce genre), sont très-rares, et cependant ce n'est que par une étude complète d'un corps et de ses dérivés, qu'on pourra arriver à en établir une théorie certaine et satisfaisante. C'est pour démontrer ces lacunes dans l'état actuel de la science, que j'ai choisi pour sujet l'alcool, sans contredit le corps de la chimie organique qui a été le sujet des recherches les plus nombreuses, des discussions les plus vives, des théories les plus diverses. Je ne l'ai envisagé que sous un point de vue très-restreint, l'action qu'il éprouve de la part des agents oxydants inorganiques, et même sans entrer dans la description des propriétés des corps qui résultent de ces réactions : cependant on s'apercevra sur-le-champ que nos connaissances, à cet égard, sont encore loin d'être complètes. J'ai indiqué les lacunes, j'ai essayé d'en remplir quelques-unes, et j'ai répété les réactions qui présentaient quelques incertitudes. Je sens bien que ce travail est insuffisant sous plusieurs rapports, et je me propose de revenir sur quelques-unes des questions dans des circonstances plus favorables à leur solution. Le but, que j'ai désiré atteindre, c'est de montrer combien une étude complète de l'action des divers agents qui sont à notre disposition, sur les composés organiques, serait nécessaire pour les progrès de la science.

L'alcool, en perdant une partie de son hydrogène, soit par l'oxygène, soit par les corps halogènes, passe à l'état d'aldehyde : c'est, sans contredit, le produit le plus important qui en dérive, parce que les autres composés, plus oxydés, auxquels l'alcool peut donner naissance, semblent tous provenir de l'oxydation, de la chloruration ou de la décomposition de l'aldehyde. Par une soustraction d'hydrogène et une addition d'oxygène, l'alcool peut donner naissance à l'acétal, l'acide acétyleux et l'acide acétique. Une altération plus profonde, dépendante de la soustraction de carbone et d'hydrogène et l'addition d'oxygène fournit l'acide formique, l'acide oxalique, l'oxyde carbonique et l'acide carbonique.

Les produits provenant de l'action des corps halogènes sont analogues.

Par soustraction d'hydrogène, il y a formation d'aldehyde.

Par soustraction d'hydrogène et addition de chlore, chloral.

Par soustraction d'hydrogène et de carbone et addition de chlore, chloroform.

Mais à côté de ces corps qu'on peut considérer comme provenant directement de l'alcool, il y en a d'autres qui résultent de l'action spéciale qu'exercent les corps employés pour l'oxydation, sur l'alcool.

Ainsi l'acide sulfurique pourra donner naissance à l'éther, le carbylsulfate, les acides sulfovinique, althionique, iséthionique; au sulfovinate d'étherol, à l'hydrogène carboné et à une matière noire charbonneuse, contenant du soufre et de l'oxygène.

L'acide nitrique pourra produire l'acide fulminique et l'éther nitreux.

Les corps halogènes, de l'éther hydrochlorique, du chlorure de carbone, de l'éther hydriodique, etc.

Enfin, de l'action des corps formés par l'oxydation les uns sur les autres, peuvent dériver des produits secondaires, tels que l'éther acétique, l'éther formique, etc.

Nous examinerons successivement les circonstances dans lesquelles

ces différents produits peuvent prendre naissance, en divisant les agents oxydants en deux grandes classes :

1° Agents oxydants directs, formés par l'oxygène et les composés oxydés.

2° Agents oxydants indirects, formés par les corps halogènes et quelques-uns de leurs composés.

I. OXYDATION PAR L'OXYGÈNE LIBRE OU L'AIR.

a) *Température ordinaire.*

L'alcool absolu ou hydraté n'éprouve aucune altération de la part de l'oxygène. Il en dissout 0,1625 de son volume, lorsqu'il est anhydre, et en laisse dégager la majeure partie par son mélange avec l'eau, celle-ci ne pouvant en dissoudre que 0,065 de son volume.

L'alcool concentré en contact avec l'air et des matières pouvant jouer le rôle de ferments, ne s'altère pas, parce que par sa grande tendance à se combiner à l'eau, il s'empare de la majeure partie de celle du ferment et transforme par là ce dernier en un corps complétement inerte. Mais, si l'on vient à ajouter une quantité d'eau suffisante, alors, en même temps que le ferment se décompose lui-même, il provoque l'oxydation de l'alcool aux dépens de l'oxygène de l'air et sa transformation en aldehyde et en acide acétique. Ordinairement dans les liquides sucrés, qui ont éprouvé la fermentation alcoolique, une partie du même corps qui a produit cette réaction favorise également la transformation de l'alcool en vinaigre. Ce sont surtout certaines modifications de l'albumine végétale, qui possèdent ce pouvoir à un très-haut degré. L'influence de la température est très-marquée. Au-dessous de 10° à 15° il n'y a presque pas d'action. Plus la température s'élève, plus l'oxydation augmente, et c'est entre 30° et 40° qu'elle atteint son maximum.

M. Liebig a démontré le premier l'existence de l'aldehyde dans la

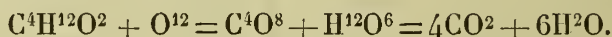
fabrication du vinaigre, toutes les fois que le courant d'oxygène n'est pas suffisant pour transformer l'alcool en acide acétique (Berzélius, *Traité de chimie*, VIII, 307. Liebig, *Ann. der Pharm.*, XXI, 113).

Le noir de platine, possédant la propriété de condenser dans ses pores une quantité très-considérable d'oxygène, peut exercer sur l'alcool même concentré la même action que les ferments sur l'alcool hydraté. Sous l'influence d'un excès d'oxygène, il le transforme entièrement en acide acétique; pour cela on n'a qu'à mouiller le noir de platine d'alcool hydraté et couvrir le tout d'un entonnoir en verre pour recueillir les produits volatils. Si l'on se servait d'alcool absolu, bientôt le platine rougirait, et alors apparaîtraient les produits de la combustion complète, c'est-à-dire l'eau et l'acide carbonique. Si la quantité d'oxygène n'est pas suffisante, les produits intermédiaires de l'oxydation de l'alcool, c'est-à-dire l'aldehyde, l'acétal, l'acide acétyleux, prennent naissance et se mélangent avec l'acide acétique et le produit secondaire, l'éther acétique.

Pour obtenir ces corps, on place du noir de platine dans des verres de montre, situés au-dessus d'une soucoupe contenant de l'alcool à 60 p. 100 ou 80 p. 100. La soucoupe se trouve elle-même sur une assiette et un entonnoir recouvre le tout, de manière que l'air ne puisse se renouveler que peu à peu. On humecte le platine d'eau et on abandonne l'appareil à lui-même. Au bout de quelques semaines, on trouve dans l'assiette un liquide très-acide et d'une odeur éthérée. On le sature par du carbonate calcique pour enlever les acides acétique ($C^4H^8O^4$) et acétyleux ($C^4H^8O^3$), et on distille. Le produit est mis en contact avec un excès de chlorure calcique pour absorber l'eau et l'alcool; on décante et on distille; il passe d'abord de l'aldehyde ($C^4H^8O^2$) et de l'éther acétique ($C^4H^6O^3$, $C^4H^{10}O$) qui sont plus volatils; en ne recueillant que ce qui distille à 95° on obtient l'acétal ($C^8H^{18}O^3$). On voit d'après cela combien il est difficile de se procurer ce dernier corps à l'état de pureté parfaite.

b) *Température élevée.*

L'alcool s'enflamme facilement et brûle avec une flamme bleuâtre, peu éclairante, sans déposer de suie, s'il n'est pas trop concentré ; les produits sont CO^2 et H^2O



$$C^4H^{12}O^2 + O^{12} = C^4O^8 + H^{12}O^6 = 4CO^2 + 6H^2O.$$

On obtient une oxydation incomplète en faisant passer des vapeurs alcooliques sur du fil mince ou de l'éponge de platine chauffée légèrement. On peut disposer l'expérience de différentes manières :

1° On surmonte la mèche d'une lampe à alcool d'une spirale très-fine, qu'on porte au rouge ; elle continue à rougir tandis que les vapeurs d'alcool s'oxydent plus ou moins complétement, en répandant une odeur piquante très-marquée. L'expérience réussit très-bien en employant de l'alcool chaud et concentré. M. Bœttger a substitué avec avantage à la mèche de coton une mèche en amiante, dont l'extrémité supérieure était imprégnée d'éponge de platine.

2° On fait passer un mélange d'air et de vapeurs alcooliques à travers un tube contenant de l'éponge de platine et qu'on chauffe vers 200 degrés. L'oxydation se fait très facilement : en employant de l'oxygène pur au lieu d'air, il est presque impossible d'éviter une explosion. Plusieurs chimistes se sont occupés des produits obtenus dans ces circonstances :

Danniel (*Journ. f. prakt. Chem.*, XII, 320). A. Connel (*Phil. mag.* XI, 175). Leroy et Mertens (*Journ. de ch. méd.*, 2e série, 337, 583). Bœttger (*Journ. f. prakt. Chem.*, XII, 232). Mertens et Stass (*id.*, XVIII, 372).

Danniel obtint un liquide acide, très-fluide, qu'il évapora pour chasser l'alcool et l'éther jusqu'à ce que la p. sp. = 1,015. La liqueur était alors incolore, d'une odeur très-piquante, attaquant vivement les yeux et d'une saveur acide et brûlante. Elle réduisait les sels de Pt, Au, Ag et Hg avec dégagement de CO^2, gaz qu' obtint également

par MnO^2. Il la satura par différentes bases et décrivit les sels qui en résultaient. Plus tard il annonça que cet acide n'était que de l'acide acétique, combiné à une substance organique, qui lui donnait la propriété de réduire les sels métalliques cités.

A. Connel montra que la liqueur brute contenait de l'acide formique, à cause du dégagement de CO^2, qui accompagnait les réductions, plus une forte proportion d'acide acétique et de produits éthérés.

Mertens n'obtint que des produits éthérés neutres, et Bœttger presque de l'eau pure (probablement parce que la combustion avait été complète par un afflux trop considérable d'oxygène et une température trop élevée).

Leroy obtint un produit huileux acide, p. sp. $=1,13$? (peut-être produits éthérés et acide acétique). Mertens et Stass constatèrent la présence des acides acétique et formique, d'aldéhyde et d'un autre acide, qui saturé par AgO, reduisit l'oxyde sans dégagement de CO^2 et avec formation d'acétate argentique. En saturant par CuO et chauffant, il y eut dépôt de Cu^2O, et la liqueur contenait de l'acétate cuivrique. Ils rendirent ainsi probable l'identité de l'acide lampique avec l'acide acétyleux ($C^4H^6O^2,H^2O$), mais ils ne purent le séparer de l'acide acétique.

Pour répéter ces expériences, un tube se rendant dans un flacon contenant de l'alcool à 80 p. 100, qu'on pouvait chauffer à volonté, fut adapté au soufflet d'une lampe d'émailleur. L'air, en passant, se chargea de vapeurs alcooliques et traversa un tube assez étroit, rempli de morceaux de pierre ponce recouverts d'éponge de platine (obtenus en les imprégnant d'abord d'une solution de sel ammoniac, puis de chlorure platinique, et en les calcinant au rouge dans un creuset en porcelaine). Ce tube était chauffé graduellement, de manière que la partie tournée vers l'alcool le fût le moins, et l'autre extrémité le plus. Les produits passèrent d'abord à travers un tube droit assez long, placé dans un vase rempli d'eau froide, puis dans un flacon à deux tubu-

lures refroidi par un mélange réfrigérant. Les gaz et vapeurs non condensés traversèrent ensuite une solution de NaO caustique.

Lorsque le courant d'air était rapide, l'alcool froid et le tube à une température assez élevée, le liquide condensé n'était presque que de l'eau, acidulée d'acide acétique, et la soude, qui s'était à peine colorée, contenait beaucoup de carbonate.

En chauffant l'alcool, pour charger l'air d'une grande quantité de vapeurs, les produits changèrent; la soude prit peu à peu une teinte jaunâtre, puis brunâtre. En la saturant par un acide, il se dégagea une petite quantité de CO^2, et il y eut dépôt de flocons résineux. Cette réaction tend à prouver l'existence de l'aldehyde parmi les produits volatils; le liquide condensé était incolore, d'une odeur piquante, spiritueuse et acide. Il fut neutralisé par du (CO^2,PbO) et distillé. La partie volatile consistait en alcool, ayant une odeur éthérée, due probablement à de l'aldehyde ou à une combinaison d'éthyle (éther acétique, éther formique). En ajoutant de l'eau, on ne put en séparer un liquide insoluble dans ce véhicule. Le résidu dans la cornue avait acquis une teinte brune; une petite quantité essayée par l'acide sulfurique concentré et en excès, fit effervescence, des vapeurs acides, piquantes, se dégagèrent, tandis que la liqueur prit une teinte encore plus foncée. Ni l'acide acétique, ni l'acide formique n'étant noircis dans ces circonstances, cette réaction indique la présence d'un autre acide. La solution saline évaporée à sec au bain-marie, fut traitée par de l'alcool concentré; une partie fut dissoute avec une couleur brune, et il resta une poudre blanchâtre, peu soluble dans l'eau, qu'il fut aisé de reconnaître pour du formiate plombique. La partie dissoute fut évaporée à sec dans une cornue, reprise par un peu d'eau et traitée par quelques gouttes d'acide sulfurique. La liqueur décantée du précipité de SO^3,PbO fut distillée, et le produit saturé par AgO; en chauffant, il y eut réduction sans dégagement de gaz, et la liqueur ne contenait plus que de l'acétate argentique. Ces expériences confirment celles de

MM. Stass et Mertens : cependant la quantité d'acide acétyleux était assez petite comparativement à celle de l'acide acétique, et elle semblait diminuer par les différentes manipulations, probablement par suite d'une absorption d'oxygène et par la formation de la matière colorante brune.

Les mêmes composés s'obtiennent encore en faisant tomber goutte à goutte de l'alcool sur une capsule en métal bien polie et chauffée à une assez haute température, mais cependant au-dessous du rouge naissant. Le liquide, au lieu de bouillir, s'arrondit sur le métal, s'y tourne avec rapidité et disparaît peu à peu. Pendant cette évaporation lente, une odeur piquante, particulière, indique l'oxydation de l'alcool par l'air ambiant. M. Marchand (*Journ. f. prakt. Ch.*, XIX, 57) a constaté qu'il y avait dans ce cas production d'acide acétyleux.

c) *Oxydation sous l'influence d'une base puissante.*

Lorsqu'on dissout de l'hydrate potassique fondu dans l'alccol, en évitant une élévation de température, on obtient un liquide presque incolore, qui même en vases clos devient peu à peu jaune, puis brun et acquiert une odeur savonneuse désagréable.

MM. Liebig et Berzélius supposent que la résine formée dans ces circonstances (on peut la séparer en saturant la liqueur par un acide étendu) est la même que celle formée par l'action des alcalis sur l'aldehyde. La réaction mériterait d'être étudiée à fond. On sait qu'en distillant la solution alcoolique de potasse, on n'en retire qu'une partie de l'alcool, tandis qu'une autre est retenue même à une température supérieure à 100°. En ajoutant alors de l'eau, on peut la mettre en liberté : mais si on néglige cette précaution, la température continue à s'élever, et tout d'un coup il y a décomposition, formation d'une couche charbonneuse, et la potasse caustique contient alors du carbonate et de l'acétate potassique. S'était-il formé, le composé $C^4H^{10}O,KO$? ou bien $C^4H^{10}O + KO,H^2O$ ou $C^4H^{12}O^2 + KO,H^2O$, ou enfin $C^4H^{12}O^2,KO$ analogue au composé d'al-

cool et de chaux ou d'esprit de bois et de baryte? C'est à l'expérience à en décider.

Quoi qu'il en soit, en exposant à l'air une solution alcoolique concentrée de KO ou de NaO, on voit bientôt la matière résineuse se séparer sous forme de gouttelettes brunes, en même temps qu'il se forme une grande quantité de cristaux très-peu colorés (l'expérience fut faite dans un vase plat et par un temps très-chaud et très-sec). Ils doivent être, d'après Connel (*Pogg. Ann.*, XXI, 173) un mélange d'acétate et de formiate potassique.

Je n'ai pu y constater la présence de l'acide formique; on isole facilement l'acide acétique en traitant la masse saline sèche par de l'alcool concentré; l'acétate potassique se dissout, tandis qu'une grande quantité de carbonate reste insoluble. En neutralisant le sel brut par N^2O^5 pur et en y ajoutant une solution un peu ammoniacale de nitrate argentique, la liqueur se trouble au bout de quelque temps, surtout à chaud, et laisse déposer une petite quantité d'argent métallique en flocons gris. Mais cette réduction a lieu sans dégagement de gaz CO^2, et semble due à l'action de la résine ou peut-être à un peu d'acide acétyleux.

Pour connaître l'influence des bases à une température supérieure, je fis passer un mélange d'air et de vapeurs alcooliques sur BaO et KO,H^2O.

Dans le premier cas (BaO étant placé en morceaux dans un tube de verre légèrement chauffé), il y eut au commencement une réaction tellement vive, que la baryte devint incandescente. En diminuant la température et modérant l'action, on vit l'oxyde se hydrater et se transformer en une masse saline. Celle-ci dissoute dans l'eau, neutralisée par un courant de gaz CO^2, filtrée et évaporée, donna une cristallisation d'acétate barytique très-pur. La partie non dissoute, contenait surtout CO^2,BaO, formé par la décomposition partielle de l'acétate, qu'avait provoquée la réaction trop vive. Avec l'hydrate sodique les résultats furent analogues; formation de beau-

coup d'acétate et d'une certaine quantité de carbonate, mais la réaction n'était pas aussi apparente.

II. OXYDATION PAR LES ACIDES OXYGÉNÉS ET LEURS SELS.

a) *Acide sulfurique* SO^3.

L'acide sulfurique anhydre, ainsi que son hydrate, n'agissent comme oxydants sur l'alcool qu'à une température élevée. A la température ordinaire, l'acide anhydre SO^3, réagissant sur l'alcool absolu $C^4H^{12}O^2$, donne naissance, d'après M. MAGNUS, à des cristaux de carbylsulfate $= 4\ (CH^2,SO^3)$. Ceux-ci dissous dans l'eau se transforment en acide éthionique. $C^4H^{10}O,S^2O^6+2\ (H^2O,\ SO^3)$. Celui-ci, par l'ébullition, se convertit en acide iséthionique $C^4H^{10}O^2,S^2O^5$ et acide sulfurique hydraté. Cet acide mélangé avec l'alcool, donne naissance à l'acide sulfovinique $C^4H^{10}O,2(SO^3)$, qui à 140° se décompose en éther, eau et acide sulfurique hydraté, lorsqu'il est en présence de l'eau et sous la pression atmosphérique. En opérant dans le vide, d'après M. KUHLMANN (LIEBIG, *Ann. der Ch.*, XXXIII, 102), on n'obtient aucune trace d'éther, mais de l'huile douce de vin (étherol et étherin).

Mais lorsqu'on augmente la proportion d'acide de manière à élever le point d'ébullition au-dessus de 160°, il y a altération profonde de l'alcool. Il se forme de l'eau aux dépens de ses éléments; C et H réagissant sur SO^3, le ramènent à l'état de SO^2, etc. Il se dégage alors de l'eau H^2O, du gaz sulfureux SO^2, du gaz hydrogène bicarboné CH^2, de l'huile de vin pesante ou sulfovinate d'étherol $2SO^3+C^4H^{10}O+C^4H^8$, de l'éther $C^4H^{10}O$, de l'acide carbonique CO^2, de l'oxyde carbonique CO (dont on ne peut, d'après M. PERSOZ, concevoir la formation qu'en le supposant élément constitutif de l'alcool), et il se forme une matière noire charbonneuse.

Celle-ci a été l'objet des recherches de MM. LOOSE, MARCHAND et ERDMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, XXI, 291). LOOSE la prépare en faisant

passer la vapeur d'alcool à travers l'acide sulfurique fortement chauffé; il trouva pour la composition $C^{27}H^{21}O^{9}S$. MARCHAND analysa le résidu d'une préparation d'éther $= C^{50}H^{45}O^{7}S$. ERDMANN l'obtint par l'action de 1 alcool et 8 à 10 acide sulfurique hydraté, sans dépasser 180°, et lui donna le nom d'acide thiomélanique, parce qu'elle se combine (quoique très-faiblement) avec les bases. Elle forme une masse noire à cassure vitreuse, difficile à pulvériser, et perd de l'eau entre 130° et 150° Sa composition $= C^{80}H^{48}O^{20}S^{3} = 2SO^{3},C^{80}H^{48}SO^{14}$.

Lorsqu'on sature d'après M. REGNAULT le résidu de la préparation de CH^{2} par BaO, on obtient un sel soluble dont l'acide $= 2SO^{3},C^{4}H^{10}O$, et qu'il nomme acide althionique. M. MAGNUS (LIEBIG, *Ann. der Ch.*, XXV, 1—XXXII, 3) n'a pu le reproduire et soupçonne qu'on a considéré comme un acide particulier un mélange d'acide éthionique et d'acide iséthionique. M. LIEBIG, dans son *Traité de chimie organique*, pour expliquer le dégagement de CO, admet que l'alcool, sous l'influence d'un excès de SO^{3}, peut donner naissance à de l'acide acétique; celui-ci, s'oxydant lui-même, se transforme en acide formique, qui, au moment de sa naissance, se décompose en $H^{2}O$ et CO. La formation de l'acide acétique, dans ces circonstances, n'ayant pas encore été bien constatée, et la difficulté avec laquelle l'acide sulfurique ordinaire réagit sur l'acide acétique, rend cette explication peu vraisemblable. M. KUHLMANN (LIEBIG, *Ann. der Ch.*, XXXIII, 102) a étudié avec soin l'action de SO^{3} anhydre sur l'alcool absolu, mais seulement sous le point de vue de la théorie de l'éthérification. Il trouva que le mélange de 2 at. SO^{3} (100 parties) avec 1 at. $C^{4}H^{12}O^{2}$ (57,92) dégage vers 120°, SO^{2}; vers 150°, l'huile de vin pesante; vers 160°, CH^{2} avec SO^{2}, et qu'il n'y a pas trace d'éther produit.

b) *Acide sélénique* SeO^{3}.

Aucune expérience n'a encore été faite, pour voir si cet acide, si analogue à SO^{3}, ne se comporte pas aussi d'une manière semblable

avec l'alcool. Ce sujet intéressant est encore entièrement à étudier. M. Liebig (*Handwœrterbuch der Ch.*, t. Ier) rapporte qu'en distillant un mélange de SeO^2,SO^3,H^2O et alcool, on obtient un produit d'une odeur très-désagréable, tandis qu'une grande partie de SeO^2 est réduit à l'état de sélénium.

c) *Acide perchlorique.* Cl^2O^7.

L'action de cet acide sur l'alcool fut étudiée par Weppers (Liebig, *Ann. der Chem.*, XXIX, 317). Il trouva ce résultat bien intéressant et inattendu, que l'acide, malgré sa richesse en oxygène, n'agit point comme corps oxydant, mais d'une manière analogue à SO^3, en transformant l'alcool en éther et eau ; l'acide ne fut pas même décomposé en poussant l'opération jusqu'à noircir le mélange et jusqu'à la production de vapeurs blanches, rappelant par leur odeur celle de l'huile douce de vin, car en ajoutant à cette époque une nouvelle quantité d'alcool, on obtint de nouveau de l'éther. Weppers ne trouva aucun indice de l'existence d'un acide perchlorovinique.

En répétant l'expérience avec de l'acide Cl^2O^7 (préparé par distillation de Cl^2O^7,KO avec 4 fois son poids de SO^3,H^2O concentré) qui contenait un peu d'acide sulfurique, j'obtins également un produit contenaut de l'eau, de l'alcool et de l'éther en assez grande quantité pour pouvoir l'isoler au moyen de l'eau ; mais lorsque le mélange dégagea des vapeurs blanches, il y eut tout d'un coup une explosion avec une flamme rouge-verdâtre, qui brisa la cornue et empêcha d'en examiner le résidu.

Si la non-existence de l'acide perchlorovinique se confirme, elle semble indiquer que dans la théorie de l'éthérification de M. Liebig, la formation et la décomposition de l'acide sulfovinique n'ont pas l'importance que leur attribue ce célèbre chimiste.

d) *Acide chlorique.* Cl^2O^5 *et chlorates. Oxyde de chlore.* Cl^2O^4.

L'action de cet acide sur l'alcool a été étudiée d'abord par Serullas.

et il en a tiré des conclusions très-justes sur la fermentation acétique. Ses résultats ont été confirmés par les expériences de plusieurs autres chimistes. En employant de l'alcool étendu, l'action est assez lente, la température s'élève peu à peu, et il y a formation d'acide acétique et de H^2Cl^2; en se servant d'alcool et d'acide concentrés, la réaction est très-vive et il y a souvent inflammation.

D'après quelques auteurs il y a dégagement de CO^2, ce qui indiquerait une oxydation plus complète et la formation d'acide formique. D'après M. LIEBIG (*Handw.*, I, 208), la liqueur contient en outre de l'aldehyde et de l'éther acétique.

Les chlorates ne réagissent point à froid sur l'alcool, mais à une température un peu élevée ou bien sous l'influence de l'acide sulfurique. Suivant la manière d'opérer, on peut obtenir la réaction entre l'alcool et le chlorate potassique, par exemple, ou entre l'alcool et Cl^2O^4 dégagé par SO^3. Pour observer la première, on met une certaine quantité de Cl^2O^5, KO dans un verre (ou dans une cornue, si l'on veut en recueillir les produits) avec un poids à peu près égal d'alcool; en ajoutant quelques gouttes de SO^3, H^2O à la fois, il y a d'abord inflammation, puis, la température s'élevant tout d'un coup, la réaction entre le sel et l'alcool s'établit, le chlorate se boursouffle, fond, devient incandescent en produisant une flamme blanche très-brillante, puis se solidifie de nouveau; l'alcool entre en une ébullition extrêmement vive, et il se dégage des gaz et vapeurs en abondance; ces dernières condensées dans un récipient donnent un liquide contenant une grande quantité d'acide acétique très-concentré.

En répétant l'expérience pour examiner les gaz, il y eut explosion de l'appareil, due non à l'inflammation subite de l'alcool, mais à la grande quantité de gaz et vapeurs qui se formèrent si rapidement qu'ils ne purent s'échapper assez vite par le tuyau de dégagement.

En plaçant au contraire le sel dans un tube assez long, le recouvrant d'alcool et y faisant arriver l'acide SO^3 goutte à goutte au moyen d'un entonnoir effilé qui se rend jusqu'au fond du tube, on

peut dégager l'oxyde chlorique Cl^2O^4 sans qu'il y ait inflammation. Le gaz se dissout d'abord dans l'alcool en le colorant en jaune; puis réagissant sur lui, il y a décoloration et formation d'acide H^2Cl^2, d'éther hydrochlorique et de produits oxydés (acide acétique, acide formique et acide carbonique.

On peut également faire réagir Cl^2O^4 pur sur l'alcool; pour cela on met dans une fiole une certaine quantité d'acide sulfurique, et on y jette des morceaux de Cl^2O^5,KO fondu, en attendant chaque fois que le morceau précédent soit dissous. Au commencement il ne se dégage que peu de gaz, et l'acide se colore en rouge brun foncé: SO^3 étant saturé, l'addition d'une nouvelle quantité de sel produit un dégagement de gaz Cl^2O^4 très-rapide. En le faisant passer à travers l'alcool, celui-ci se colore en jaune orangé, et l'excès de gaz se dégage sans opérer de décomposition; en élevant un peu la température du liquide au moyen d'un charbon rouge, on voit se dégager d'épaisses vapeurs blanches; la réaction devenant de plus en plus vive, l'alcool semble entrer en ébullition (quoique la température soit assez peu élevée) tant le dégagement de gaz et de vapeurs devient considérable, et lorsque ces dernières commencent à devenir plus transparentes une violente explosion a lieu, qui détruit tout l'appareil. Parmi les gaz dégagés se trouve une assez forte quantité d'acide carbonique, qui indique une oxydation très-avancée de l'alcool. Lorsqu'on parvient à interrompre l'opération avant l'explosion, on trouve dans le liquide de l'acide acétique.

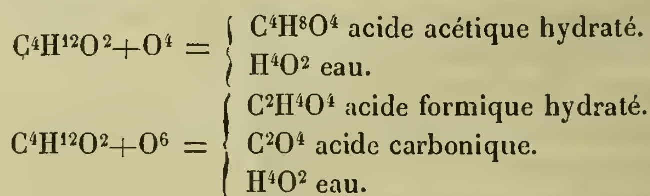
L'acide bromique (Br^2O^5) et les bromates se comportent à peu près comme l'acide chlorique, à l'exception des phénomènes dépendant de Cl^2O^4, Br^2O^4 n'existant pas.

e) *Acide périodique* I^2O^7, *acide iodique* I^2O^5 *et iodates.*

Ces deux acides doivent être rangés parmi les oxydants les plus énergiques de l'alcool. Non-seulement ils le transforment en acide acétique, mais même en acide formique. En même temps il y a

production de chaleur, d'eau, d'acide CO^2 et d'iode qui est mis en liberté.

En mélangeant I^2O^5 avec l'alcool étendu, à la température ordinaire, on n'observe d'abord aucun phénomène ; au bout de quelque temps la liqueur prend une teinte jaunâtre qui fonce de plus en plus. Au bout de trente-six à quarante heures, on trouve un liquide presque incolore, qui est une solution d'acide acétique renfermant une belle cristallisation d'iode (c'est peut-être le meilleur moyen d'obtenir l'iode en cristaux réguliers et volumineux ; il y avait des lames, ressemblant à des octaèdres rhombiques aplatis de plus d'un centimètre de longueur). Au contraire, en dissolvant des cristaux de I^2O^5 dans l'alcool absolu et chauffant un peu, il s'établit une réaction très-vive. La température s'élève rapidement au point d'ébullition du liquide, et il se dégage CO^2 avec des vapeurs d'iode. La réaction terminée, on a un réseau de petits cristaux d'iode renfermant un liquide très-acide, qui contient une quantité notable d'acide formique. (Pour l'isoler, on étend d'un peu d'eau, et on décante le liquide, qui est distillé sur du mercure pour séparer la majeure partie de l'iode ; on sature le produit par CO^2,PbO, on évapore à sec et on traite par l'alcool ; la partie non dissoute est du formiate plombique presque pur). La réaction peut s'exprimer par les formules suivantes :



$$C^4H^{12}O^2+O^4 = \begin{cases} C^4H^8O^4 \text{ acide acétique hydraté.} \\ H^4O^2 \text{ eau.} \end{cases}$$

$$C^4H^{12}O^2+O^6 = \begin{cases} C^2H^4O^4 \text{ acide formique hydraté.} \\ C^2O^4 \text{ acide carbonique.} \\ H^4O^2 \text{ eau.} \end{cases}$$

Les iodates ne réagissent point à froid sur l'alcool, et même on peut ajouter au mélange de ce liquide avec l'iodate sodique une forte quantité de SO^3,H^2O, sans qu'il y ait réaction, malgré l'élévation de température. Ce n'est qu'en chauffant pendant quelque temps qu'elle

a lieu, et il se dégage alors des gaz et des vapeurs d'iode en grande quantité.

f) *Acide nitrique* N^2O^5; *acide nitreux* N^2O^3; *nitrates*.

L'opinion des chimistes n'étant pas encore bien fixée sur la nature des acides nitreux et hyponitrique, je crois devoir exprimer la manière dont je les ai envisagés. Des expériences de MM. PELIGOT (LIEBIG, *Ann. der Ch.*, XXXIX, 3), FRITSCHE (*Ann. des Sc. de Pétersbourg*, 1842), et de celles antérieures de BERZÉLIUS, DULONG et LIEBIG, il semble résulter :

1° Que le liquide cristallisable obtenu par la distillation de N^2O^5,PbO sec = N^2O^4.

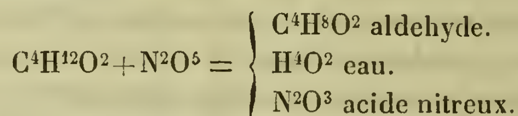
2° Que la présence d'une petite quantité d'eau y détermine la formation de N^2O^3 et N^2O^5, de manière que la liqueur verte contient à la fois N^2O^3,N^2O^4 et N^2O^5.

3° Que le produit de la réaction de N^2O^5 sur les matières organiques (les vapeurs nitreuses) est principalement formé de N^2O^3, résultant de la réaction de N^2O^2 sur N^2O^4.

M. GAY-LUSSAC a montré qu'en mélangeant peu à peu N^2O^4 liquide et de l'alcool concentré, de manière à éviter une trop grande élévation de température, il y avait directement production d'éther nitreux, qu'on pouvait facilement isoler au moyen de l'eau (BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, p. 218). En répétant l'expérience, j'ai en outre constaté la formation d'aldehyde.

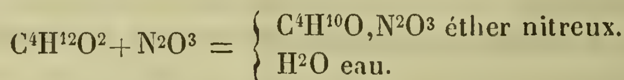
Le procédé de M. LIEBIG (LIEBIG, *Ann. der Ch.*, XXX, 2) est une modification du précédent. On fait passer les vapeurs nitreuses ([3]) dans de l'alcool étendu de la moitié de son poids d'eau et refroidi. Il y a sur-le-champ formation d'éther nitreux pur (p. d'ébull., 16°, 4 p. sp. 0,947) qui se dégage et est condensé par un bon appareil réfrigérant. Les résidus des opérations n'ont pas encore été examinés. Sans contredit, ce procédé est bien plus avantageux que ceux de MM. THÉNARD, BUCHHOLZ, DUFLOS et BLAK, etc., qui reposent sur

l'action de l'acide nitrique étendu sur l'alcool. Cette dernière, considérée de la manière la plus simple, consiste dans l'oxydation d'une partie de l'alcool, qui se transforme en aldehyde, tandis que N^2O^5 passe à l'état de N^2O^3.



$$C^4H^{12}O^2 + N^2O^5 = \left\{ \begin{array}{l} C^4H^8O^2 \text{ aldehyde.} \\ H^4O^2 \text{ eau.} \\ N^2O^3 \text{ acide nitreux.} \end{array} \right.$$

L'acide nitreux réagissant ensuite à la manière des autres acides, forme de l'éther nitreux et de l'eau.



$$C^4H^{12}O^2 + N^2O^3 = \left\{ \begin{array}{l} C^4H^{10}O,N^2O^3 \text{ éther nitreux.} \\ H^2O \text{ eau.} \end{array} \right.$$

C'est pour cette raison que toutes ces méthodes ne fournissent jamais l'éther nitreux pur, mais mélangé d'une forte proportion d'aldehyde.

Cependant, la réaction n'est pas aussi simple ; l'oxydation va bien plus loin et par l'action ultérieure de N^2O^5 ou de N^2O^3 sur l'alcool, l'aldehyde ou l'éther nitreux, il y a formation de CO^2, C^2O^3, $C^2H^2O^3$, $C^4H^6O^3$,N^2O^2 et N^2O et peut-être d'éthers nitrique et formique. Outre ces produits, M. Berzélius a encore remarqué un acide organique analogue à l'acide saccharique, et d'après Roucha, en faisant réagir N^2O^5 sur dix fois son poids d'alcool, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses (?) et saturant par un alcali, la liqueur prend une teinte rouge très-foncée.

On voit que le résidu des préparations d'éther nitreux réclame un examen attentif. Des essais tentés dans le but de constater l'existence d'un acide nitrovinique, ne m'ont donné que des résultats négatifs, soit en saturant des solutions alcooliques de KO ou de NaO par N^2O^5 ou N^2O^4, soit en neutralisant par les alcalis ou PbO, des mélanges de N^2O^5 concentré avec de l'alcool absolu ou hydraté, soit à la température ordinaire, soit à une température assez élevée pour commencer la réaction entre les deux liquides mis en présence.

En faisant réagir l'acide nitrique sur l'alcool en présence de métaux, tels que Cu, Zn, Fe, Hg, on observe des phénomènes assez intéressants.

Il y a dégagement d'éther nitreux parfaitement pur, tout au plus accompagné de N^2O^2 si l'acide était en excès, et on obtient dans le résidu des sels jouissant de propriétés particulières. La réaction se fait d'une manière si facile et si continue (surtout avec le cuivre) que cette méthode de préparer l'éther nitreux est encore plus simple et aussi avantageuse que celle de M. Liebig.

Le sel de cuivre cristallise facilement en petites aiguilles d'un bleu pâle, attirant très-peu l'humidité de l'air. L'acide sulfurique produit avec elles un dégagement abondant de vapeurs nitreuses. Soumis à la distillation sèche, il ne se forme pas de vapeurs rouges ; on obtient pour résidu de l'oxyde cuivreux et pour produit un liquide incolore et acide.

Le sel de zinc cristallise en longues aiguilles blanches et très-solubles.

Le sel de mercure s'obtient ordinairement en petits cristaux blancs; cependant dans une expérience j'en obtins d'assez gros, ayant un grand éclat ; soumis à l'action de la lumière, ils noircissent et paraissent au bout d'un certain temps comme charbonnés.

Les sels alcalins et terreux sont très-solubles et difficiles à obtenir cristallisés.

La température élevée de la saison m'a empêché d'étudier ces différents produits ; mais je me propose d'y revenir pendant les froids de l'hiver.

Les nitrates ne réagissent pas sur l'alcool même à chaud, cependant ceux de Hg et Ag présentent des réactions toutes particulières.

Ces nitrates peuvent être dissous dans l'alcool même bouillant, sans l'altérer; mais en y ajoutant N^2O^5 ou mieux encore, en y faisant passer des vapeurs nitreuses, il y a promptement réaction, formation de fulminates, tandis qu'il se dégage de l'aldehyde, des éthers nitreux, acétique, etc.

3.

Ce n'est donc pas l'alcool qui directement peut produire l'acide fulminique (C^2N^2O,H^2O), mais un composé résultant de son oxydation, probablement l'aldehyde, et la formation est favorisée par l'insolubilité des fulminates argentique et mercureux.

Lorsque la réaction est trop énergique, il y a souvent formation d'acide oxalique et même d'acide carbonique.

Les dérivés de l'acide fulminique sont encore trop peu connus pour pouvoir se prononcer avec quelque certitude sur la constitution intime de ce corps.

D'après la plupart des chimistes, c'est du cyanogène combiné à de l'oxygène; d'après M. Persoz, c'est de l'oxyde carbonique uni à de l'azote.

g) *Acide chromique* CrO^3 *et chromates.*

M. Bœttger (Liebig, *Ann. der Chim.*, XXXIII, 256) a montré que l'alcool et CrO^3 sec, se décomposent avec production de lumière. En projetant l'acide sec dans un vase rempli de vapeurs alcooliques, chaque parcelle devient incandescente et tournoie autour d'elle-même avec une grande rapidité, tandis que l'alcool se change en aldehyde.

D'après M. Liebig, il se forme dans ces circonstances de l'acétate chromique et de l'aldehyde. Ayant préparé CrO^3 pur, d'après le procédé de M. Fritsche, j'observai comme M. Bœttger qu'il est impossible de mettre l'alcool concentré en contact avec cet acide sec, sans qu'il y ait inflammation.

En employant l'alcool plus étendu, les phénomènes suivants peuvent avoir lieu :

Si l'alcool est en excès et que, par la réaction, la température ne s'élève pas trop, presque tout l'alcool se change en aldehyde et CrO^3 forme, en se réduisant, un composé brun en partie insoluble dans la liqueur et qu'on peut considérer soit comme CrO^2, soit comme chromate chromique ($3CrO^3+Cr^2O^3$); la moindre quantité d'acide sulfurique empêche la formation de ce composé.

Dans d'autres circonstances et surtout en ajoutant l'alcool peu à peu et chauffant, on obtient de l'aldehyde contenant de l'acide acétique et une liqueur verte formée d'acétate chromique.

En plaçant dans un tube fermé une solution concentrée de l'acide et une ampoule ouverte contenant un peu d'alcool, après la réaction, ce dernier s'était complétement transformé en acide acétique et la liqueur brune-verdâtre ne contenait pas de quantité appréciable d'aldehyde.

L'acide acétique pur n'est pas sensiblement altéré par CrO^3. On peut distiller un mélange de CrO^3, KO, SO^3,H^2O et d'acide acétique, sans que ce dernier soit décomposé.

Le bichromate potassique pur n'est pas facilement décomposé par l'alcool; par l'ébullition on voit la liqueur brunir peu à peu, mais d'une manière très-lente.

Une solution de ce sel, mélangée de SO^3,H^2O produit d'après M. Liebig exactement les mêmes réactions que SO^3,H^2O mêlé avec MnO^2.

Cependant les produits sont loin d'être aussi compliqués. En employant une solution bien étendue et en y ajoutant l'alcool à la fois et en petit excès, on n'obtient presque que de l'aldehyde; en faisant usage d'une solution concentrée et en ajoutant l'alcool peu à peu et sans en mettre un excès, il se forme surtout de l'acide acétique, ayant une odeur et une saveur un peu éthérées, dues à un mélange d'éther acétique.

En broyant CrO^3,KO avec SO^3,H^2O il se forme une masse d'un beau rouge, couleur due à CrO^3; en y ajoutant de l'alcool goutte à goutte, il y a constamment inflammation. Il en est de même en employant le chloride chromique rouge (CrO^2+Cl^2). En faisant usage d'alcool très-étendu, il y a formation de Cl^6Cr^2 et d'acide acétique.

En plaçant dans un vase à large ouverture, dont le fond est couvert d'alcool absolu, une capsule contenant le chloride chromique, ce liquide se couvre d'une couche de chlorure chromique vert, qui préserve le reste de l'altération, et le vase se remplit de vapeurs d'al-

dehyde et d'acide acétique. L'alcool non altéré contient un peu de chlorure chromique, de l'aldehyde et de l'acide acétique.

Note. Le précipité rouge pourpre obtenu en ajoutant 2 vol. SO^3, H^2O à un volume d'une solution concentrée de $(2CrO^3,KO)$ n'est point CrO^3 comme on l'admet généralement, mais une combinaison de cet acide avec KO, probablement un quadrichromate. Pour s'en convaincre, on n'a qu'à recueillir ce précipité sur un entonnoir bouché par de l'amiante, le laisser égoutter et l'étaler sur une pierre poreuse. En le traitant par un peu d'eau froide, CrO^3 se dissout et laisse un bichromate potassique peu soluble, dont la couleur est d'un jaune vif bien moins rougeâtre que le bichromate ordinaire.

Ce sel lavé avec un peu d'eau, pour le débarrasser complétement de SO^3, et traité à chaud par l'alcool, produit sur-le-champ une solution et un précipité de couleur brune.

h) *Manganates et hypermanganates potassiques.* MnO^3,KO *et* Mn^2O^7,KO.

Une solution de ces deux sels est sur-le-champ décolorée par l'alcool même étendu ; des flocons bruns se précipitent et la liqueur filtrée, parfaitement incolore contient du carbonate et une grande quantité d'acétate potassiques.

L'oxydation ne peut facilement aller plus loin, puisqu'on peut faire bouillir une solution de Mn^2O^7,KO avec l'acide acétique, sans la décomposer.

III. OXYDATION PAR LES SUROXYDES ET LES OXYDES OU LEURS HYDRATES.

a) *Suroxydes.*

Les suroxydes qui sont à la disposition du chimiste sont très-peu nombreux ; ce ne sont pour ainsi dire que BaO^2, MnO^2 et PbO^2 ; leur action a été très-peu étudiée, à l'exception de celle de MnO^2 sous l'influence de SO^3.

Les suroxydes MnO^2 et PbO^2, chauffés fortement dans des tubes

en verre et soumis à la vapeur d'alcool, fournirent un dégagement abondant de vapeurs d'eau et de CO^2 et pour résidu MnO et du Pb métallique.

La réaction de MnO^2, sous l'influence de SO^3, a été étudiée avec soin par M. Liebig, et nous lui devons la découverte si importante de l'aldehyde.

En employant l'alcool concentré, l'action est très-vive : il y a dégagement abondant de CO^2, et l'on obtient un liquide acide, qui par l'addition d'un peu d'eau, laisse déposer des gouttes huileuses qui sont l'huile de vin pesante ($2SO^3$, $C^4H^{10}O$, C^4H^8). En saturant le liquide de Cl^2Ca, il s'en sépare de l'éther contenant de l'aldehyde ; l'acidité est due à de l'acide acétique et à une petite quantité d'acide formique.

En employant l'alcool étendu, on obtient d'abord beaucoup d'aldehyde, puis des éthers acétique et formique et un peu d'acétal ; à la fin le produit de la distillation est acide et contient les acides acétique et formique.

Les produits obtenus sont faciles à concevoir par la double action de SO^3 et de MnO^2 sur l'alcool. Par SO^3 il y a production d'éther et d'huile de vin pesante. Par MnO^2 : 1° formation d'aldehyde, d'acide acétique et d'acétal par oxydation de H seul ; 2° d'acide formique et de CO^2 par oxydation simultanée de C et de H ; enfin sous l'influence de SO^3 les acides acétique et formique réagissent sur l'alcool non décomposé et donnent naissance aux éthers correspondants.

b) *Oxydes alcalins.*

Les recherches de M. Kuhlmann ont démontré que l'alcool peut s'unir directement aux acides alcalins, tels que KO, NaO, BaO, CaO et former avec eux des composés cristallisables dont l'eau séparait de nouveau de l'alcool.

Ces composés soumis à l'action de la chaleur laissent d'abord dégager de l'alcool ; puis en noircissant il se forme des gaz CH^2 et CH^4 ; à

une température supérieure C se brûle aux dépens de l'eau formée, il y a dégagement de H, de H^2O et pour résidu un carbonate (Liebig, *Ann. der Ch.*, XXXIII, 1). Ces faits ont été observés avec la combinaison d'alcool et de BaO ; je les ai répétés avec la combinaison de CaO, déjà observée par M. Liebig, dans la préparation de l'alcool absolu ; les résultats ont été analogues.

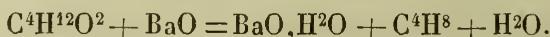
MM. Pelouse et Millon (*loc. cit.*) ont obtenu par la réaction de l'alcool sur BaO, du gaz CH^4 et CO^2, BaO :



$$C^4H^{12}O^2 = CO^2 + C^3H^{12} = CO^2 + 3(CH^4).$$

MM. Dumas et Stass (*id*, XXXV, 1), en étudiant la même réaction, trouvèrent qu'il se dégageait CH^2, formant quatre dixièmes des gaz obtenus; puis CH^4, H et peut-être CO. Ils pensent qu'il y a dans le cours de l'opération trois périodes.

1° L'alcool se décompose en H^2O, qui s'unit à BaO et en C^4H^8.



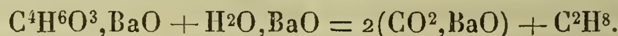
$$C^4H^{12}O^2 + BaO = BaO,H^2O + C^4H^8 + H^2O.$$

2° L'alcool et BaO,H^2O forment l'acide acétique et de l'hydrogène.



$$C^4H^{12}O^2 + H^2O,BaO = C^4H^6O^3,BaO + H^8.$$

3° L'acétate barytique se décompose par l'hydrate de la même base en carbonate et CH^4.



$$C^4H^6O^3,BaO + H^2O,BaO = 2(CO^2,BaO) + C^2H^8.$$

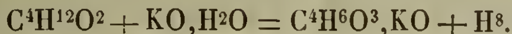
La différence des résultats de MM. Pelouze et Dumas provient probablement de ce que la température n'était pas exactement la même dans les expériences de ces deux habiles chimistes.

c) *Hydrates alcalins.*

Les réactions qui ont lieu à une température élevée entre ces corps et l'alcool, ont excité le plus grand intérêt, par l'application qu'en a fait M. Dumas à la théorie des substitutions et des types chimiques (Liebig, *Ann. der Ch.*, XXXV, 1).

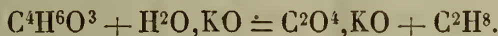
MM. Dumas et Stass ayant fait un mélange de CaO et KO,H^2O, l'humectèrent d'alcool absolu, dont ils chassèrent l'excès pour avoir une combinaison définie.

En la chauffant, H se dégagea et on obtint pour résidu de l'acétate potassique



$$C^4H^{12}O^2 + KO,H^2O = C^4H^6O^3,KO + H^8.$$

En calcinant ce résidu, il se transforma en CH^1 et carbonate potassique



$$C^4H^6O^3 + H^2O,KO = C^2O^4,KO + C^2H^8.$$

En faisant passer l'alcool sur un excès d'hydrate de KO ou de NaO, il y a formation de carbonate et dégagement d'hydrogène pur (Pelouze et Millon). Ces résultats avaient déjà été prévus et observés par M. Persoz, dans son *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire.*

ACTION DES CORPS HALOGÈNES SUR L'ALCOOL, SURTOUT SOUS L'INFLUENCE DES ALCALIS.

Les acides oxygénés des corps halogènes étant produits principalement par l'action de ces derniers sur les bases alcalines sous l'influence de l'eau, cette réaction, lorsqu'elle a lieu en présence d'une matière organique, devra fournir un moyen puissant d'oxydation.

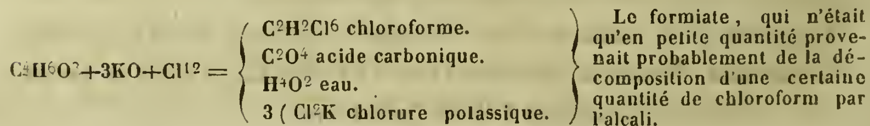
Celle-ci se portera de préférence sur H. en déterminant la formation de H^2O, et en même temps le corps halogène se trouvera dans des circonstances favorables pour se combiner au nouveau produit qui prend naissance. Ainsi, par exemple, le chlore agissant sur une solution concentrée de potasse, donne naissance à Cl^2K et Cl^2O^5,KO. En présence d'une matière organique, l'oxygène, au lieu de se combiner avec le chlore, agira sur cette matière, et il n'y aura plus formation de chlorate, mais seulement de chlorure.

La réaction de l'iode sur une solution alcoolique de KO a été étudiée par MM. Sérullas, Mitscherlich et Bouchardat dans la préparation de l'iodide formique $C^2H^2I^6$ (iodoform).

Par analogie on pouvait conclure que l'action de Cl et celle de Br seraient semblables. Pour s'en assurer, KO,H^2O, récemment fondu, fut dissous dans l'alcool absolu. La solution saturée fut versée dans un grand flacon rempli de Cl sec. Par l'agitation celui-ci fut absorbé rapidement, et les parois se couvrirent d'un dépôt salin, en même temps il y eut grand dégagement de chaleur. Après refroidissement, le flacon fut de nouveau rempli de chlore sec, et on continua, jusqu'à ce qu'il y en eût un léger excès. La grande quantité de sel déposé ne permit de recueillir qu'une petite quantité de liquide : il était très-acide ; en y ajoutant son volume d'eau, il y eut précipitation d'un liquide oléagineux, qui était du chloroform, $C^2H^2Cl^6$. En distillant la masse saline avec l'eau, on en recueillit une quantité assez considérable. Pour s'assurer de la présence du formiate, le sel fut desséché au bain-marie, et traité par un grand excès de SO^3. Avec H^2Cl^2, il se dégagea un gaz, insoluble dans l'eau, qui était CO.

Une solution alcoolique de KO, étendue de six fois son volume d'eau et traitée par un courant de chlore, donna également du chloroform, du chlorure et du formiate potassique.

M. Bouchardat ayant observé que l'iodoform se produisait très-facilement avec l'éther acétique, il devenait important de connaître l'action de Cl sur l'acide acétique en présence d'une base alcaline. Pour cela de l'acétate potassique pur fut mélangé avec une solution concentrée de KO et traité par le chlore. Celui-ci fut absorbé rapidement avec dégagement de chaleur ; bientôt apparut en abondance un gaz qui était du gaz carbonique. La partie liquide, séparée du dépôt salin, ayant été distillée, fournit du chloroform, quoique la liqueur fût encore alcaline, et le résidu desséché formait un mélange de chlorure, carbonate, acétate et formiate de potassique.



$C^4H^6O^3+3KO+Cl^{12} =$ { $C^2H^2Cl^6$ chloroforme. / C^2O^4 acide carbonique. / H^4O^2 eau. / 3 (Cl^2K chlorure potassique. }

Le formiate, qui n'était qu'en petite quantité provenait probablement de la décomposition d'une certaine quantité de chloroform par l'alcali.

En traitant le même mélange par l'iode, il y eut formation d'iodoform, mais qu'on ne put isoler qu'en petite quantité, parce que l'excès d'alcali le décompose bien plus facilement que le chloroform. En faisant d'abord le mélange d'iode et d'acétate, qu'on traite à chaud par KO il est facile de recueillir l'iodoform qui a pris naissance.

A ces réactions se rattache celle de l'acide hypochloreux Cl^2O et des hypochlorites.

L'acide impur, tel qu'il résulte de l'action de Cl sur HgO, mis en présence d'un excès d'alcool, donne naissance à un dégagement de gaz, qui n'a pas encore été bien examiné (Cl et CO^2?), et à une liqueur acide. Il est facile d'y démontrer la présence de l'acide formique, et peut-être de l'aldehyde. En saturant la liqueur par KO, il y a d'abord précipitation de HgO, dès qu'on approche du point de saturation ou qu'on le dépasse, on voit tout d'un coup le précipité jaune foncer en couleur, et devenir entièrement noir. Le mercure métallique ne tarde pas à se rassembler au fond de la liqueur. La réaction demande un examen plus exact.

En versant de l'alcool sur du chlorure de chaux sec, il y a sur-le-champ élévation de température et dégagement de vapeurs, dont l'odeur rappelle celle du chloral et du chloroform. En évaporant la liqueur, on obtient un sel double d'acétate et de chlorure calcique.

En se servant de solutions étendues de chlorure de chaux ou de potasse et d'alcool, il y a souvent dégagement d'oxygène en chauffant, et on trouve dans le produit de la distillation une quantité notable de chloroform. Le résidu dans la cornue contient du carbonate calcique, qui, avec le chlorure de la même base, forme un sel double qui se dépose en petits cristaux cubiques d'un grand éclat (Liebig, *Traité de chimie org.*)

M. Liebig pense que la formation du chloral précède celle du chloroform, qui en dérive par la réaction alcaline du chlorure alcalin employé. En se servant de chlorures parfaitement saturés, on n'obtient d'après lui pas de chloroform. On devrait donc trouver dans

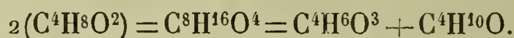
le résidu salin des formiates, mais ces sels sont décomposés par l'excès de chlorure de chaux en eau et acide carbonique. Ce fait est encore à démontrer, et en général ces réactions ne sont pas encore bien étudiées.

L'explication de l'action des corps halogènes sous l'influence des bases est tellement liée à celle de ces corps seuls sur l'alcool, qu'il est impossible de les séparer. Nous prendrons comme type celle du chlore, comme étant la plus complète et la mieux connue.

1° *Action du chlore sur l'alcool absolu.*

L'alcool $C^4H^{12}O^2$ traité par Cl, donne pour produit final le chloral $C^4H^2O^2Cl^6$. Mais pendant la réaction plusieurs produits intermédiaires et secondaires prennent naissance, dont il faut tenir compte, si l'on veut comprendre les différentes phases de l'opération. La première action du chlore consiste dans l'enlèvement de 4H, d'où résultent de l'aldehyde $C^4H^8O^2$ et H^4Cl^4.

MM. Dumas et Berzélius admettent que Cl produit de l'éther acétique, et que le chloral résulte de l'action ultérieure de Cl sur cet éther. En effet,



$$2(C^4H^8O^2) = C^8H^{16}O^4 = C^4H^6O^3 + C^4H^{10}O.$$

Mais l'éther acétique traité par Cl fournit, au lieu de chloral, le composé $C^4H^6Cl^2O^2$, découvert par M. Malaguti, et ensuite l'acide acétique ne prend naissance qu'après l'aldehyde, en faisant réagir le chlore sur l'alcool.

Au contraire, les expériences suivantes, déjà indiquées par M. Liebig, viennent à l'appui de l'opinion, que c'est l'aldehyde qui par le chlore fournit le choral.

1° De l'aldehyde récemment préparé, et qui avait séjourné sur Cl^2Ca, fut traité par Cl sec, en ayant la précaution de placer dans le tube des morceaux de chaux vive qu'on renouvela de temps en temps; on évita ainsi l'action de H^2Cl^2 sur l'aldehyde, qui empêche

souvent le formation du chloral. Le liquide saturé de Cl, fut agité avec SO^3, et au bout de quelques heures, il se forma une couche blanche demi-solide. En l'enlevant, l'exprimant fortement, on obtint un corps ayant l'aspect et l'odeur du chloral insoluble, et qui distillé avec de la baryte, fournit du chloroform. La quantité de chloral obtenue était cependant assez petite comparativement à l'aldehyde employé.

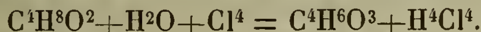
2° En traitant l'alcool étendu par Cl, jusqu'au moment où la couleur jaune commence à disparaître, saturant la liqueur acide par de la craie et distillant, on obtient parmi les produits les plus volatils de l'aldehyde et pour résidu du chlorure calcique, contenant un peu d'acétate.

3° En prolongeant l'action du chlore, on n'obtient presque plus d'aldehyde ; mais en saturant la liqueur par $CO^2.PbO$, évaporant à sec et dissolvant dans l'alcool, on trouve une quantité notable d'acétate plombique.

4° L'aldehyde aqueux, traité d'une manière analogue, fournit également de l'acétate plombique.

Au commencement de la réaction du chlore sur l'alcool, il y a donc en présence de l'alcool non encore décomposé $C^4H^{12}O^2$, de l'aldehyde $C^4H^8O^2$ et H^4Cl^4.

Ce dernier, réagissant sur l'alcool, produit de l'eau H^2O et de l'éther hydrochlorique, qui se dégage en totalité avec les vapeurs acides de H^2Cl^2. L'aldehyde, en contact avec l'eau et le chlore, se transforme en acide acétique et acide chlorhydrique.



$$C^4H^8O^2+H^2O+Cl^4 = C^4H^6O^3+H^4Cl^4.$$

Or, on sait que sous l'influence de H^2Cl^2 les acides organiques s'éthérifient avec la plus grande facilité avec l'alcool, et c'est même ce procédé dont on se sert pour préparer une foule d'éthers à acides faibles, tels que les éthers à acides gras, les éthers benzoïque, citrique, itaconique, etc. Il y aura donc formation d'éther acétique

$C^4H^6O^3+C^4H^{10}O$, et on conçoit facilement pourquoi il s'en forme d'autant moins que l'alcool est plus concentré, tandis qu'avec l'alcool hydraté on en obtient des quantités considérables. La majeure partie de l'éther acétique se dégage avec l'éther hydrochlorique; une petite partie produit par l'action ultérieure du chlore des composés chlorés qui sont détruits par la purification du chloral au moyen de l'acide sulfurique.

Les produits secondaires sont donc les éthers hydrochlorique et acétique et une petite quantité d'acide acétique. Le chloral résulte de l'action de Cl sur l'aldehyde, dont 6H sont enlevés et remplacés par un nombre égal d'atomes de chlore.



$$C^4H^8O^2+Cl^{12} = C^4H^2O^2Cl^6+H^6Cl^6.$$

2° *Action du chlore sur l'alcool aqueux.*

Le produit de cette réaction a été désigné sous le nom d'*éther chloré*, d'*huile chloralcoolique.*

On peut le préparer par divers procédés :

1° On sature de l'alcool à 70° ou 80° de chlore humide, et lorsqu'il cesse de s'échauffer en dégageant beaucoup de H^2Cl^2, d'éther hydrochlorique, d'eau, d'alcool, d'éther acétique, on traite par l'eau, et une huile pesante se précipite. On la lave avec de l'eau alcaline, et puis avec l'eau pure.

2° On distille 10 alcool, 10 SO^3, 13 Cl^2Na et 6 MnO^2; le produit est traité par l'eau pour séparer l'huile, c'est le procédé de Scheele.

3° D'après M. Liebig on sature l'alcool de 0,833 p. sp. de chlore, on ajoute au liquide acide son volume d'eau, et on distille sur MnO^2. Pendant l'opération il faut bien refroidir. On obtient d'abord de l'eau, de l'alcool, de l'éther acétique, puis le liquide oléagineux; à la fin de l'opération de cristaux de C^2Cl^6 se subliment. L'éther chloré de ce procédé est un liquide incolore, sans réaction acide. P. d'éb. entre 112° et 125°. P. sp. 1,227 soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Ces différents modes de préparation indiquent suffisamment qu'on confond sous le même nom des composés différents, ou, ce qui est plus juste, des mélanges différents de composés divers. En effet, le troisième procédé donnera le corps le plus riche en chlore, le premier le moins riche, mais les produits ne dérivent que de l'alcool. Dans le deuxième procédé, au contraire, il y a en outre complication par les dérivés de l'éther, formés par l'action du chlore sur ce composé.

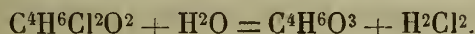
Aux procédés cités on peut ajouter les deux suivants, qui présentent des réactions intéressantes.

4° On sature l'alcool ordinaire de chlore en refroidissant, si la température s'élève trop. Le liquide très-acide est versé goutte à goutte dans une solution bichromate de potasse acidulé par SO^3 ou H^2Cl^2. Il y a à l'instant même une réaction des plus vives et les produits distillent facilement en chauffant légèrement.

5° L'alcool saturé de chlore est versé dans de l'eau régale formée en saturant N^2O^5 du commerce par du gaz H^2Cl^2. La réaction est si vive qu'on ne peut opérer que sur de petites quantités; des vapeurs nitreuses se dégagent en abondance, et on obtient un produit chloré tout particulier.

On voit que c'est une étude à reprendre; cependant quelques-unes des réactions de l'éther chloré peuvent nous éclairer sur la nature des composés qui le constituent.

En contact avec l'eau, il diminue de volume, et la solution aqueuse contient H^2Cl^2 et $C^4H^6O^3$. Il contient donc le produit $C^4H^6Cl^2O^2$, résultat de l'action du Cl sur l'éther acétique.



$$C^4H^6Cl^2O^2 + H^2O = C^4H^6O^3 + H^2Cl^2.$$

Traité par une solution alcoolique de KO, il fournit du chloroforme et dans le résidu salin du chlorure et de l'acétate potassiques. Il contient donc du chloral, probablement à l'état de chloral hydraté. La potasse retient en outre une matière résineuse, analogue à celle

produite par l'aldehyde. Ce fait semble indiquer l'existence d'un composé chloré, qui par l'eau se décompose en aldehyde et H^2Cl^2.

L'alcool hydraté traité par Cl peut donc donner naissance à de l'aldehyde, de l'acide acétique, de l'éther acétique et de l'éther hydrochlorique. Le chlore peut ensuite de nouveau réagir sur l'aldehyde, d'où résultent le chloral et les composés intermédiaires entre ces deux corps : sur l'éther acétique, en formant $C^4H^6Cl^2O^2$; sur l'éther $C^4H^{10}O$, en donnant naissance aux composés $C^4H^6Cl^4O$ et peut-être $C^4Cl^{10}O$ et $C^4Cl^{12} = C^2Cl^6$; sur l'éther hydrochlorique d'où résultent des composés plus riches en chlore, à mesure que H est enlevé. La formation de C^2Cl^6 prouve que tous les composés chlorés intermédiaires peuvent exister dans le mélange huileux. Le p. d'éb. assez élevé dépend probablement des produits résultant de l'altération de l'éther ordinaire et de l'éther acétique.

D'après M. Liebig (*Traité de chimie organique*), en soumettant l'éther à l'action de Cl et d'une chaleur croissante, on obtient un liquide oléagineux, inaltérable par H^2O et les alcalis, que SO^3 ne noircit pas à froid, mais à chaud en dégageant H^2Cl^2. Son p. d'éb. $= 139°$ p. sp. $= 1,64$; le liquide est soluble dans une solution alcoolique de KO, la solution abandonne du Cl^2K et l'eau en précipite un nouveau composé oléagineux. Ces données sont un peu en contradiction avec les expériences de M. Malaguti ; mais si elles étaient confirmées, il n'y a nul doute que ce corps ne fît partie de l'éther chloré préparé d'après le procédé de Scheele.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

En considérant d'une manière générale l'action des corps oxydants sur l'alcool, nous voyons que toutes les fois que ce corps se trouve en excès, en contact soit avec l'oxygène libre, soit avec des corps pouvant céder facilement une partie de leur oxygène, tels que MnO^2, CrO^3, N^2O^5, etc., qu'il perd 4 at. d'hydrogène et donne naissance à l'aldehyde.

Si c'est l'oxygène qui est en excès, suivant que cet excès est plus ou moins considérable, l'aldehyde se combine avec 1 ou 2 at. d'oxygène et forme l'acide acétyleux hydraté $C^4H^8O^3$ ou l'acide acétique hydraté $C^4H^8O^4$; ce dernier composé se forme également par l'action de l'alcool sur les hydrates alcalins.

Lorsque l'oxydation est plus énergique, surtout lorsqu'elle a lieu par des corps très-riches en O et qui le cèdent facilement en totalité, ou sous l'influence des corps halogènes et de bases puissantes, l'acide formique et les composés correspondants chlorés prennent naissance. On ne peut pas les considérer comme dérivant directement de l'alcool, parce qu'il y a toujours séparation de l'atome entier en deux autres renfermant chacun 2 at. de carbone.

Il est impossible d'obtenir de l'alcool $C^4H^{12}O^2$ une quantité d'acide formique égale à $C^4H^4O^6$, car sa production est toujours accompagnée d'un dégagement de CO^2. De même les composés avec les corps halogènes se divisent également toujours en deux séries.

La formation de C^2O^3 par l'alcool est très-rare et n'a été observée que dans l'action de N^2O^5 sur ce corps, soit libre, soit sous l'influence des bases Hg^2O et AgO. Dans ce dernier cas la production de C^2O^3 est précédée par celle de l'acide fulminique.

Nous allons essayer d'apprécier la valeur des explications que nous offrent les différentes théories sur l'alcool pour les faits observés :

L'alcool est représenté par

MM. Dumas comme	$C^4H^8 + H^4O^2$. $C^2H^8 + C^2H^4O^2$.
Berzélius	$(C^2H^6)O$.
Liebig	$(C^4H^{10})O + H^2O$.
Zeise et Mitscherlich .	$C^4H^{10}O^2 + H^2$.
Malaguti	$C^4H^6O + H^4 + H^2O$.
Persoz	$C^2(H^{12}C^2O^2)^{16}$.

La théorie de l'hydrogène carboné de M. Dumas, ayant été pour

ainsi dire abandonnée par son auteur (qui, à l'occasion de sa théorie des types, a proposé la 2e formule rationnelle) et ayant été longtemps l'objet des discussions entre les chimistes les plus distingués, il est inutile d'y revenir. Quant à la deuxième formule, il est évident qu'elle n'a été construite qu'en vue d'une seule réaction, celle de l'alcool sur les bases alcalines hydratées.

En effet, M. Dumas ayant observé la décomposition de l'acide chloracétique ($C^4H^2Cl^6O^4$) par les alcalis en C^2O^4 et $C^2H^2Cl^6$, et celle de l'acide acétique ($C^4H^8O^4$) en C^2O^4 et $C^2H^8 = C^2H^2H^6$, en tira la conséquence que l'alcool devait fournir sous l'influence des bases deux corps analogues, l'un correspondant à C^2O^4, c'est $C^2H^4O^2$, c'est-à-dire l'aldehyde du méthylène, l'autre correspondant également à C^2O^4, c'est C^2H^8. Il considère donc l'alcool et l'acide acétique comme appartenant au même type; l'un et l'autre contiennent C^2H^8 combiné dans le premier à $C^2H^4O^2$, dans le second à C^2O^4.

Sous l'influence des alcalis, conformément à la théorie, $C^2H^4O^2$ devra perdre H^4, décomposer une quantité d'eau (H^4O^2) en dégager H^4 et s'emparer de O^2 : il se formera donc $C^2H^8 + C^2O^4 = C^4H^8O^4$ qui reste uni à la potasse. (Cette dernière réaction, d'après M. Dumas, est tout à fait analogue à celle de l'hydrure de potassium ($K + H^2$) qui, traité par un acide étendu, perd 1° son hydrogène H^2; 2° décompose H^2O, s'empare de O et met H^2 en liberté; il se dégage donc en tout H^4.

En admettant ces explications, tout en observant qu'il y a fort peu d'analogie entre l'action d'une base hydratée sur une hydrure et celle d'un acide hydraté sur ce corps, nous croyons qu'il est difficile d'expliquer avec cette formule, la formation de l'éther, celle des éthers à oxacides et surtout à hydracides, et la décomposition de ces derniers par des bases en chlorures et en C^4H^8. Certainement elle présente sous ce rapport trop de difficultés pour pouvoir être admise.

La théorie de l'alcool comme hydrure $C^4H^{10}O^2 + H^2$ a été établie par Zeise, à l'occasion de son travail sur le mercaptan. Elle explique beaucoup de phénomènes avec la plus grande facilité, par exemple

la formation de l'éther qui résulterait de l'union de H^2 avec 1O du radical ; les éthers à oxacides correspondraient aux combinaisons de l'amide (sous ce rapport elle présente quelque analogie avec la théorie de M. Persoz). Mais les phénomènes résultant de l'action de l'O et des corps halogènes sur l'alcool lui sont contraires.

La théorie de MM. Berzélius et Liebig est celle qui embrasse le plus de faits pour les réunir dans un ensemble systématique, qui ramène le plus de phénomènes de la chimie organique à ceux de la chimie minérale et qui est la plus généralement adoptée. Les découvertes de M. Bunzen sont encore récemment venues lui prêter un puissant appui. MM. Berzélius et Liebig s'accordent sur le point fondamental que l'éther ($C^4H^{10}O$) joue le rôle de base et qu'il est l'oxyde du radical éthyle (C^4H^{10}). Pour beaucoup de composés, leurs formules sont identiques, mais pour d'autres, comme par exemple le chloral, les éthers chlorés de MM. Regnault et Malaguti, elles diffèrent totalement. Cette différence provient surtout de ce que M. Liebig admet la substitution des corps électro-négatifs les uns par les autres, tandis que M. Berzélius considère ces mêmes corps comme des combinaisons de composés acides avec leurs correspondants sulfurés, chlorurés, etc.

La théorie de M. Malaguti, fondée sur les phénomènes de la décomposition de l'éther par le chlore, peut être considérée comme une modification de la précédente, et même M. Liebig l'a pour ainsi dire adoptée dans son *Traité de chimie organique*, en comparant les composés éthérés aux composés ammoniacaux. L'éthyle serait un hydrure d'acétyle ($C^4H^6+H^4$), de même que l'ammonium est un hydrure d'amide ($N^2H^4+H^4$).

M. Persoz a montré que la manière la plus simple et la plus rationnelle d'envisager la composition des hydrogènes carbonés consiste à partir du carbure hydrique élémentaire C^2H^2 et de former les autres par addition successive de H^2.

En nous servant de ces données pour expliquer la constitution des

radicaux, l'éthyle C^4H^{10} proviendrait de la combinaison successive de 2 at. de formyle = 2 (C^2H^2) (1).

C^4H^4 avec $H^2 = C^4H^6 = 2\ (C^2H^3) = 1$ at. acétyle; de
C^4H^6 avec $H^2 = C^4H^8 = 2\ (C^2H^4) = 1$ at. élayle; enfin de
C^4H^8 avec $H^2 = C^4H^{10} = 2\ (C^2H^5) = 1$ at. éthyle.

Tant que les réactions ne seront que des déplacements, des combinaisons, des décompositions, le même radical se conservera; mais si par des agents énergiques des phénomènes d'altération se produisent, alors le radical C^4H^{10} pourra être décomposé et passer successivement à C^4H^8, C^4H^6, C^4H^4, ou sera détruit entièrement.

M. Persoz ayant surtout apprécié les difficultés que présentaient les théories antérieures sur l'alcool, ayant démontré le dégagement de CO par l'action de SO^3 sur ce corps, a appliqué ses idées générales sur la constitution des corps organiques à l'alcool et l'a représenté par la formule $C^2\ (H^{12}C^2O^2)^{16}$. Cette manière de voir explique, avec une facilité surprenante, un grand nombre de faits relatifs à l'histoire de l'éther, et c'est ce qui fait regretter que ce chimiste distingué n'ait pas soumis tous les phénomènes observés aux considérations théoriques qui lui sont propres, pour en former un système complet analogue à celui de MM. Liebig et Berzélius.

Les faits observés sur le passage de l'alcool à l'état d'aldehyde et d'acide acétique par O, semblent être contraires à l'opinion de Berzélius que l'alcool $= C^2H^6O = 2\ (C^2H^3) + O$. La différence entre les propriétés physiques de l'alcool et de l'éther a été pour ce célèbre chimiste la raison principale pour laquelle il ne peut considérer l'alcool comme un hydrate d'oxyde éthylique. M. Persoz fait encore observer en faveur de cette hypothèse, que l'alcool et le sulfide carbonique (d'après les expériences de M. Gay-Lussac) sont compara-

(1) La décomposition de l'aldehyde en deux éléments composés, contenant chacun 2C, semble prouver qu'au moyen de l'alcool il est impossible d'obtenir le radical $C^4H^2 = 2(C^2H)$.

bles entre eux par leur dilatation et par le volume de vapeur qu'ils produisent, lorsqu'ils sont employés en quantités qui sont entre elles comme les nombres des deux formules C^2H^6O et CS^2.

Mais en considérant les composés que l'alcool forme avec les sels, on voit qu'il y entre toujours pour la quantité $C^4H^{12}O^2$, par exemple $C^4H^{12}O^2 + Cl^2Ca$, etc. Ensuite en considérant l'action de O, l'aldehyde devrait être représenté par C^2H^4O. M. Berzélius exprime en effet la possibilité de cette formule; mais on éprouve ensuite de la difficulté à passer de ce composé à l'acide acétique qui contient 4 vol. de carbone.

Si l'alcool $= C^2H^6O$, on devrait directement arriver par l'action de O à l'acide formique, par la substitution de 4H par 2O, ce qui donnerait $C^2H^2O^3$. Or, c'est ce qui n'a pas eu lieu, et le dégagement de CO^2, qui accompagne toujours la formation de $C^2H^2O^3$, me semble un fait décisif à cet égard, de même que la formation et la composition du chloral.

Dans l'hypothèse de l'alcool $= C^4H^{10}O + H^2$ l'action de O aurait dû donner naissance au composé $C^4H^{10}O^3$, à en juger d'après l'analogie avec les hydrures de benzoïle, de salycyle, etc.; par l'action des corps halogènes on devrait obtenir les composés $C^4H^{10}O^2 + Cl^2$, ce qui n'arrive non plus. En supposant que O ne réagit pas sur H^2, placé en dehors du radical, on aurait pour l'aldehyde la composition $C^4H^6O^2 + H^2$, et comme conséquence pour l'acide acétique $C^4H^6O^4 + H^2$, formules qui sont peu probables.

D'après la théorie de l'éthyle, l'alcool $= (C^4H^{10})\,O + H^2O$ perd 4H qui ne peuvent être enlevés à H^2O, mais au composé $C^4H^{10}O$, et il en résulte l'aldehyde $= (C^4H^6)\,O + H^2O$. Ce corps est donc l'hydrate du premier oxyde du radical acétyle C^4H^6. (MM. Weidmann et Schweitzer ont annoncé dans leurs *Recherches sur le xylite, le mésite*, etc., un composé $C^4H^6O\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}(H^2O) = 2(C^4H^6) + O + H^2O$; mais l'existence de ce corps a besoin d'être confirmée). L'aldehyde est donc l'hydrate de l'acide hypoacétyleux. L'eau a pu être remplacée

par l'oxyde ammonique (ammonialdehyde $= C^4H^6O + N^2H^8O$) par l'oxyde potassique (C^4H^6O,KO) et l'oxyde sodique (C^4H^6O,NaO). Puis C^4H^6O se combinant à $2O$, forme $C^4H^6O^3$, qui, avec H^2O déjà existant, constitue l'acide acétique hydraté. On pourrait objecter que l'aldehyde ne jouit d'aucune propriété acide, et qu'il ressemble plutôt à l'alcool ou à un composé analogue. En effet, en considérant l'alcool $C^4H^{12}O^2$ comme un corps isomère avec l'hydrate éthylique $C^4H^{10}O,H^2O$, on peut également admettre que l'aldehyde $C^4H^8O^2$ est isomère avec l'acide hypoacétyleux hydraté C^4H^6O,H^2O, et qu'il se transforme en ce corps sous l'influence des bases ou en perdant un atome d'eau. Cette opinion, qui est celle de M. Berzélius, n'est pas du tout contraire à la théorie de l'éthyle; mais en considérant qu'il existe beaucoup de corps neutres, tels que sucre, fécule, etc., qui peuvent se combiner aux bases en perdant de l'eau, il semble inutile d'avoir recours à l'isomérie.

D'après M. Persoz, l'alcool $C^2(H^{12}C^2O^2)^{16}$, soumis à l'action de O, doit perdre nécessairement 4 at. de H, pour conserver les rapports simples de la série, et parce qu'en présence de ce corps ni C ni CO ne s'oxydent. (Il y a cependant beaucoup de cas où M. Persoz admet la décomposition de l'eau par CO, avec formation de CO^2 et H^2). Il en résulte le composé $C^2(H^8C^2O^2)^{12}$, l'aldehyde qui doit être un corps complexe, mais sans que la nature de ses éléments constituants n'ait été indiquée; la fabrication du vinaigre et la manière dont se comporte l'aldehyde avec AgO, qui le transforme totalement en acétate argentique, sont contraires à cette opinion.

Les composés avec l'ammoniaque, la potasse, etc., donnent dans cette hypothèse des composés assez compliqués, puisqu'on est obligé de faire entrer l'ammonium, le potassium dans la formule, en remplacement de 2H, qui se dégagent, mais ils expliquent très-bien pourquoi par l'action des acides étendus $C^4H^8O^2$ et non C^4H^6O est mis en liberté.

Par un excès d'O, l'aldehyde $C^2(H^8C^2O^2)^{12}$ perd d'abord 2H qui

s'unissent à O, pour former H^2O qui ne se dégage point; puis 2 vol. de CO passent par le second at. de O, à l'état de CO^2, et il en résulte $C^2(H^6CO)^8 + CO^2 + H^2O$ acide acétique hydraté.

(On pourrait demander pour quelle raison l'oxydation ne continue pas sur H, et ne produit pas le composé $C^2(H^4C^2O^2)^8$, ce qui semblerait plus conforme aux affinités.)

M. Persoz a trouvé que l'éther, mis en contact avec une solution de $2CrO^3,KO$ avec SO^3,H^2O ne s'oxydait presque pas à la température ordinaire; au contraire, à une température élevée et avec des dissolutions concentrées, il y a formation d'acide acétique, sans qu'on puisse observer de dégagement d'aldehyde. Ceci doit avoir lieu, en effet, d'après la théorie de l'éthyle.

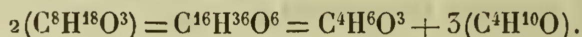
L'aldehyde étant un hydrate de C^4H^6O, qui n'a que des affinités très-faibles, et qui ne se combine à l'eau qu'à l'état naissant, il est évident que l'éther $C^4H^{10}O$, qui est anhydre, ne peut lui donner naissance. L'aldehyde servant pour ainsi dire de passage pour la formation de l'acide acétique, l'éther résistera davantage à l'action oxydante, d'autant plus qu'il est peu soluble dans un liquide aqueux. Par une oxydation énergique, il pourra cependant former de l'acide acétique, parce que le composé $C^4H^6O^3$ est doué d'affinités très-fortes, et qu'il peut s'emparer de l'eau qui se trouve dans le mélange oxydant pour se transformer en $C^4H^8O^4 =$ acide acétique hydraté.

Par une raison semblable l'éther ne peut donner du chloral par l'action du chlore; en effet, en employant l'éther parfaitement anhydre et Cl sec, il est impossible qu'un corps, ne contenant que 1 at. d'oxygène $C^4H^{10}O$ puisse former un composé qui en contient 2 at. $C^4H^2O^2Cl^6$. Si l'éther était hydraté ou s'il contenait encore de l'alcool (ce qui arrive bien souvent), il est évident qu'on obtiendrait alors plus ou moins de chloral.

L'aldehyde $C^4H^8O^2$, en se combinant dans certaines circonstances avec 1 at. O, forme le composé $C^4H^8O^3$. D'après MM. Liebig et Berzélius, c'est l'hydrate de l'acide acétyleux, c'est-à-dire du deuxième

degré d'oxydation de l'acétyle $= C^4H^6O^3 + H^2O$; en se combinant encore avec 1O, il se convertit en $C^4H^6O^3, H^2O$ acide acétique hydraté.

Nous avons encore signalé comme produit d'oxydation l'acétal $C^8H^{18}O^3$. La constitution de ce corps est assez incertaine ; M. Berzélius le considère comme un acétate tribasique d'éther.



$$2(C^8H^{18}O^3) = C^{16}H^{36}O^6 = C^4H^6O^3 + 3(C^4H^{10}O).$$

Mais la réaction avec KO, que devrait fournir un acétate, tandis qu'il se forme une matière brune et de l'acétylite potassique ; celle avec SO^3 qui le noircit, tandis qu'il ne réagit pas ainsi ni sur $C^4H^6O^3$, ni sur $C^4H^{10}O$; enfin, la non-existence du composé correspondant dans le méthylène (le formométhylal ayant été reconnu, par M. Malaguti, comme composé de formiate méthylique et de méthylal) sont contraires à cette opinion. M. Liebig le considère comme une combinaison d'éther et d'aldehyde ($C^4H^{10}O + C^4H^8O^2$). Cette composition est assez en rapport avec les propriétés de l'acétal ; cependant l'énergie de l'aldehyde comme acide, semble bien faible pour pouvoir décomposer l'alcool en éther et eau, et se combiner à l'éther formé. En outre on devrait s'attendre à la disparition d'un équivalent d'eau, remplacé par la base $C^4H^{10}O$.

M. Regnault se représente la formation de ce composé d'une autre manière ; il suppose que sous l'influence de Pt, 2 at. d'éther se réunissent en un seul pour former le composé $C^8H^{20}O^2$, qui par l'oxydation perd H^2 et gagne O, ce qui donne $C^8H^{18}O^3$. Cette opinion n'explique pas suffisamment les propriétés et la transformation facile de l'acétal en acide acétique.

L'acétal offre également des difficultés pour les théories de MM. Zeise et Persoz.

En examinant ses propriétés et son mode de préparation, on peut se convaincre facilement de la difficulté qu'on éprouve à purifier ce corps, et surtout à le débarrasser de l'alcool. Ces deux corps ont le même point d'ébullition ; ils sont tous les deux solubles dans l'eau,

et ce n'est que par Cl^2Ca qu'on parvient à les séparer, et on sait que dans ce cas les dernières traces d'alcool sont difficiles à enlever ; c'est peut-être cette difficulté de préparer l'acétal pur qui est cause qu'on n'en a fait qu'une ou deux analyses. En admettant qu'il contenait encore un peu d'alcool, H a dû être trouvé trop fort, et peut-être la composition est-elle $C^8H^{16}O^3$, au lieu de $C^8H^{18}O^3$. L'acétal serait alors l'éther acétyleux ($C^4H^6O^2+C^4H^{10}O$), ce qui serait parfaitement en rapport avec ses propriétés et la manière dont il prend naissance.

Nous avons déjà fait observer que toutes les fois que l'oxydation s'étendait jusqu'à l'acide formique, qu'il y avait en même temps production d'une qnantité correspondante de CO^2. Cette formation constante et simultanée de ces deux corps dans les circonstances les plus diverses, est un fait très-important, et auquel on n'a pas donné l'attention qu'il mérite. Il prouve que lorsque l'action altérante s'étend au delà de l'aldehyde ou de l'acide acétique, il y a toujours scission de l'atome complexe en deux atomes plus simples, dont l'un appartient à la série du formyle, et peut, directement ou indirectement, donner naissance à l'acide formique; il en résulte aussi que le formyle ne peut jamais être représenté par C^4H^4, mais seulement par C^2H^2.

Ainsi, l'aldehyde $C^4H^8O^2$ se séparera en $\begin{cases} C^2H^8 = C^2H^2+H^6. \\ C^2O^2. \end{cases}$

L'acide acétique $C^4H^8O^4$ se séparera en $\begin{cases} C^2H^8 = C^2H^2+H^6. \\ C^2O^4. \end{cases}$

Dans le premier cas, si l'action oxydante n'est pas trop énergique, elle pourra simplement s'exercer sur $C^2H^2+H^6$: H^6 sera remplacé par O^3, ce qui donne $C^2H^2O^3$, et C^2O^2 pourra se dégager. Si l'oxydation est plus complète, C^2O^2 pourra être oxydé en C^2O^4, et même $C^2H^2O^3$ peut se changer en H^2O et C^2O^4.

Ces considérations offrent une explication facile du dégagement de CO par l'action de SO^3 sur l'alcool; on n'a qu'à se rappeler que

$C^2H^2O^3$ n'est plus oxydé par SO^3, mais décomposé en des éléments plus simples C^2O^2 et H^2O.

Nous ferons remarquer ici, qu'en général M. Persoz a observé le dégagement de CO avec les matières qui, traités par SO^3 étendu, d'après le procédé d'Emmet, fournissent de l'acide formique. Ne serait-il pas possible que SO^3 concentré agisse tout à fait comme le même acide étendu, avec la différence que l'acide formique, au moment de sa naissance, est décomposé en H^2O et C^2O^2?

Par l'oxydation de l'acide acétique, il y aura toujours dégagement de CO^2.

D'après la manière de voir de M. Liebig, rien ne s'oppose à ce que $C^4H^{12}O^2$ puisse fournir $C^4H^4O^6 = 2 (C^2H^2O^3)$ ce qui est contraire à l'expérience; ce qui a lieu pour O, devra également avoir lieu pour d'autres corps; et, en effet, l'action des corps halogènes vient confirmer d'une manière frappante ce que nous venons d'établir.

L'alcool anhydre par Cl donne du chloral, en se transformant d'abord en aldehyde. Ce corps étant C^4H^6O, H^2O, M. Liebig admet que H^6 est enlevé et remplacé par Cl^6, d'où C^4Cl^6O, H^2O = chloral. Ce corps est donc l'analogue de l'aldehyde, et on conçoit facilement que les derniers H^2 ne soient pas enlevés; puisque H^2O n'est pas décomposé par Cl. Cependant, cette analogie n'est pas confirmée par l'expérience. D'abord, la formation du chloral hydraté, la manière dont $C^4H^2O^2Cl^6$ se comporte avec SO^3 sont peu favorables à l'opinion, qu'il contient H^2O à l'état d'eau. Dans ce cas, il est probable qu'il pourrait se combiner à des oxybases, ou chlorobases à la manière de l'aldehyde, ce qui n'a pas lieu. L'aldehyde traité par les bases alcalines se transforme en acide acétique. Le chloral, dans les mêmes circonstances, donne de l'acide formique et du chloroform. Il y a donc peu d'analogie entre ces deux corps; en outre, la transformation du chloral en chloroforme n'est pas facilement expliquable par la formule de M. Liebig.

M. Berzélius considère le chloral comme formé de la réunion du

chlorure formylique $C^2H^2Cl^2$ avec 2 at. de gaz chloxicarbonique $C^2O^2Cl^4 = C^2H^2Cl^2 + C^2O^2Cl^4 = C^4H^2O^2Cl^6$. Cette opinion ne laisse pas voir comment le chloral a pris naissance par l'action du chlore sur l'alcool; en outre, par la réaction de l'eau ou des hydrates alcalins, $C^2O^2Cl^4$ devrait se transformer en C^2O^4 et $C^2H^2Cl^2$ se dégager ou produire C^2H^2O; ce qui n'a pas lieu.

M. Persoz a adopté la même formule, mais en expliquant comment on peut y arriver. En effet, d'après sa règle, l'action de Cl sur l'hydrogène carboné cesse dès que les éléments sont dans le rapport de 1 à 1, 2 à 2, 4 à 4, etc. Or, l'aldehyde étant $C^2\ (H^8C^2O^2)^{12}$, H^6 pourront être enlevés et remplacés par Cl^6; mais à mesure que H est enlevé, CO se trouve en contact avec le chlore et en absorbe 2 vol.; il se forme donc $C^2O^2Cl^4$ et $C^2H^2Cl^2$ d'où $C^2\ (H^2C^2O^2Cl^6)^{12}$.

L'auteur a lui-même fait remarquer les difficultés que présente cette formule. D'après nous, le chlore agissant sur l'aldehyde, les éléments de ce composé se désunissent de manière à former les deux atomes composés suivants C^2O^2 et $C^2H^2 + H^6$. Le chlore agissant sur ce dernier enlève 6H et les remplace par 6Cl, d'où résulte le composé $C^2H^2Cl^6 + C^2O^2 =$ chloral; par l'action d'une base alcaline hydratée H^2O se combine avec C^2O^2, d'où $C^2H^2O^3$ qui reste uni à la base et $C^2H^2Cl^6$ est mis en liberté. Le chloroform, sur lequel tous les auteurs sont d'accord, est le chloride du formyle, correspondant à l'acide formique $C^2H^2O^3$, dans lequel il se transforme par l'action prolongée des alcalis.

J'ai constaté que les acétates, traités par Cl sous l'influence des bases, se transforment en CO^2 et $C^2H^2Cl^6$.

$$\text{En effet, } C^4H^8O^4 \text{ se décompose en } \begin{cases} C^2H^2 \text{ et } H^6 \\ C^2O^4 \end{cases}$$

Cl agissant sur $C^2H^2 + H^6$ forme $C^2H^2Cl^6$ et CO^2 se combine à la base d'où il est chassé par un excès de chlore.

L'acide chloracétique de M. Dumas rentre dans le même cas.

$C^4H^8O^4$ soumis à Cl sans la présence des alcalis puissants, donne naissance à $C^2O^4+C^2H^8$; ce dernier se transforme en $C^2H^2Cl^6$, et les deux composés restent unis; leur réunion jouissant de propriétés acides, peut se comporter comme un acide et neutraliser des bases, et ce n'est que par un excès de celles-ci et sous l'influence d'une température plus élevée, qu'il y a décomposition dans les éléments les plus simples.

On voit donc qu'il y a analogie entre le chloral et l'acide chloracétique $C^2H^2Cl^6+C^2O^2$ et $C^2H^2Cl^6+C^2O^4$. Ils contiennent tous les deux $C^2H^2Cl^6$ combiné dans le chloral à C^2O^2, et dans l'acide à C^2O^4. Par les alcalis, celui qui contient C^2O^2 fournit un formiate, celui qui contient C^2O^4 un carbonate.

Il est maintenant facile de concevoir les circonstances dans lesquelles l'alcool, l'aldehyde, l'éther acétique, les acétates fournissent du chloroform.

L'alcool traité par les bases alcalines se transforme en acide acétique, de même que l'aldehyde. M. Persoz explique facilement ce fait par l'oxydation de CO, qui devient CO^2 et le dégagement de H^2.

D'après la théorie de l'éthyle, l'alcool $C^4H^{10}O+H^2O$ ou bien $(C^4H^6+H^4)O+H^2O$ en contact avec H^2O,KO, d'après le principe qu'une base puissante favorise la formation d'un acide, dégagera d'abord H^4 et passera à l'état de $C^4H^6O+H^2O$. Ce composé en présence de l'hydrate alcalin, détermine la décomposition de son eau et de celle de l'alcali, il y aura dégagement de 4H et formation de $C^4H^6O^3,KO$.

NOTE SUR L'ANALYSE ORGANIQUE.

M. Berzélius, dans son compte-rendu (1838, p. 262), a soulevé quelques objections contre l'emploi de SO^3,HgO comme oxydant, d'après la méthode indiquée par M. Persoz (*Institut*, n° 213, p. 182) objections qui reposent surtout sur les considérations suivantes :

1° Il est possible qu'il y ait formation de SO^3,Hg^2O par suite de la réduction de SO^3,HgO par C ou H de la matière organique.

Même dans ce cas, cette méthode d'analyse serait exacte; mais SO^3,Hg^2O ne se forme pas.

Pour m'en assurer, je fis une analyse de sucre, et une partie du SO^3,HgO restant fut calcinée avec Cl^2Na bien sec et en poudre fine, dans une fiole en verre. Le sublimé ayant été mis en contact avec l'eau, fut dissous sans laisser de trace de calomel insoluble. Il n'y avait donc point de sulfate mercureux de formé.

2° Le chlorure calcique imprégné d'eau peut absorber une quantité notable de SO^2? Tant que la quantité d'eau n'est pas très-considérable, l'absorption est si peu sensible qu'elle peut être négligée. Dans le cas contraire, il est nécessaire de déterminer SO^2; on y parvient facilement en lavant le Cl^2Ca, ou en le dissolvant dans une eau de chlore récemment préparée; SO^2 se transforme sur-le-champ en SO^3, et on précipite par Cl^2Ba rendu légèrement acide. Le SO^3,BaO formé indique exactement la quantité de SO^2 absorbée; on commet une erreur d'autant moins sensible que le poids atomique du SO^3,BaO est plus élevé que celui de SO^2.

3° Au moyen de CrO^3,KO acidulé par SO^3, il est difficile de séparer exactement SO^2 de CO^2?

Tant que les rapports des volumes sont assez simples, la séparation a lieu avec une rigueur suffisante; mais si les rapports sont compliqués, comme cela a lieu, par exemple, pour l'analyse des acides gras, etc., cette méthode de séparation n'est pas suffisante, puisque sur 100 volumes on ne peut point répondre de 1 à 1 1/2 vol. et

que la moindre erreur dans l'appréciation de l'un des gaz entraîne une autre plus grande pour le gaz restant ; d'ailleurs les différences de température et de pression, surtout sur une cuve à mercure, sont d'une si grande influence , qu'il faut la plus grande exactitude et une grande habileté pour se soustraire aux erreurs qu'elles pourraient provoquer.

La nécessité d'opérer avec une grande masse de mercure, que peu de chimistes ont à leur disposition, est un obstacle principal à ce que cette methode, si ingénieuse par son principe et si avantageuse pour l'exécution, ne soit employée généralement pour vérifier les analyses faites par l'appareil de M. Liebig.

Au moyen de quelques légères modifications il est facile de remédier à ces inconvénients ; l'appareil que nous allons décrire permet d'opérer avec la balance et d'obtenir les rapports de SO^2 et CO^2 avec une rigoureuse exactitude.

On se sert des mêmes instruments que pour l'analyse par l'oxyde cuivrique. Le tube de verre, effilé à l'une des extrémités, est rempli de SO^3,HgO avec les précautions indiquées par M. Persoz ; devant le SO^3,HgO pur et séparé de lui par quelques fragments de verre on place des morceaux d'étain grenaillé, destinés à arrêter les vapeurs mercurielles. L'étain présente le double avantage de s'amalgamer avec la plus grande facilité, et ensuite d'indiquer, par un commencement de fusion, la température à laquelle il faut s'arrêter pour dégager toute la vapeur d'eau, sans abandonner trace de vapeur mercurielle. On adapte ensuite au tube de combustion l'appareil au Cl^2Ca, auquel on donne avec avantage la forme d'un U recourbé plutôt que celle indiquée par M. Liebig ; puis vient l'appareil à boule, contenant une solution de potasse qui doit être parfaitement exempte de sulfates. La combustion se fait avec les précautions indiquées. Lorsqu'elle est terminée, on casse l'extrémité effilée du tube à combustion et on aspire un peu d'air pour amener SO^2 et CO^2 dans l'appareil à boule. On peut commettre une légère er-

reur en aspirant trop longtemps, puisqu'une petite quantité d'oxygène est absorbée pour transformer SO^2 en SO^3 ; si l'on veut opérer avec une rigueur extrême, il faut mettre l'extrémité effilée en communication avec un réservoir d'azote pur et sec, au moyen d'un tube en caoutchouc.

On pèse le tube au Cl^2Ca qui donne la quantité de H^2O formée.

L'augmentation de poids de l'appareil à boule indique la somme de SO^2 et CO^2 absorbés. On verse la solution alcaline contenant ces deux gaz dans un vase étroit et profond, en levant bien l'appareil à boule, et on y fait passer un courant de chlore. Tout le sulfite passe rapidement à l'état de sulfate. Dès que le chlore est en excès, on sature la liqueur par N^2O^5 en la rendant légèrement acide, et on précipite par Cl^2Ba. Le poids du SO^3,BaO, bien levé et calciné, donne le poids de SO^2, lequel, soustrait de la somme $SO^2 + CO^2$, donne rigoureusement celui de CO^2.

On pourrait encore mélanger la liqueur alcaline et Cl^2O^5,KO évaporer à sec et calciner; tout le sulfite se transformerait en sulfate, et on opérerait ensuite de la même manière. Mais le premier procédé est sans contredit le plus simple et celui dont l'application est la plus facile.

On peut de cette manière contrôler les rapports de C, H et O, au moyen des données fournies par l'analyse organique.

FIN.